

⑨日本国特許庁(JP)
⑩公開特許公報(A)

⑪特許出願公開
昭54—157296

⑫Int. Cl.²
H 01 B 1/02
H 01 C 7/00
H 01 G 1/005

識別記号 ⑬日本分類
62 A 1
59 E 101.1
59 D 0

⑭内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)12月12日
6762—5E
6918—5E
2112—5E
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯電極構造とその製造法

⑰特 願 昭53—65681
⑱出 願 昭53(1978)6月2日
⑲發明者 高谷稔
東京都中央区日本橋一丁目13番

1号 東京電氣化学工業株式会社内
⑳出願人 東京電氣化学工業株式会社
東京都中央区日本橋一丁目13番
1号
㉑代理人 弁理士 倉内基弘 外1名

明細書

1. 発明の名称：電極構造とその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 磁器基体にパラジウム、白金、金、銀またはこれらの合金から選ばれた金属及びフリットを焼付けた下地金属に、銅、ニッケル及び錫または錫合金をこの順に電着して成る電極構造。
- (2) 磁器基体にパラジウム、白金、金、銀またはこれらの合金から選ばれた金属及びフリットを焼付けて下地金属とした磁器素体を、金球小珠または金球被覆小珠と共に銅、ニッケル及び錫または錫合金電着用の回転パレル式各電解めつき槽内に順次浸漬し、前記下地金属上に順次金属層の電着を行うことを特徴とする電極構造の製造方法。
- (3) 第2項の方法において、不活性ガスの泡を回転パレルに吹込むことを特徴とする電極構造の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は磁器コンデンサ、磁器基体に焼付けた抵抗膜より成る電気抵抗等における電極及びその製造方法に関するものである。

従来絶縁物および半導体磁器等に電極を形成するには、低融点ガラス粉末いわゆるフリットを銀塗料に分散させてペースト状とし、印刷並布して焼付けを行つていて。しかし、フリットが多いと電極と基体との間の接着力は大きいが電極に対して半田が容易に付着せず、またフリットが少ないと半田の付着は容易になるとしても半田が銀を合金化してしまうことにより磁器から電極が剝離しやすく、強度の弱いものになつた。

上記の対策として、本出願人は特公昭46-21528号及び特公昭50-4058号において、上記フリット接着型の銀電極の表面に電着法によりニッケルまたは銅を被覆する方法を提案した。磁器コンデンサの電極は誘電体の表面に部分的に形成されるに過ぎないから、電流路の接続または確保が難しく、特に小型の磁器コンデンサに

対しては電着法の適用は困難視されていたが、上記特許公報に記載の方法は多數の磁器素子を回転パレルに収容して回転することにより、電極同士の接触を刻々に万遍なく生じさせて電流路を確保し、これにより多數の小形素子の銀電極の各々に電着ニッケルまたは銅を容易に被覆することに成功し、大歓声を可能にした。このように被覆されたニッケル等の金属は銀電極に強く接着する一方で半田に対して容易に接着するから、フラックスを使用しないでも半田付けを可能にし、さらに、得られた半田付部分の機械的強度が大きくなつた。

一方、積層チップコンデンサーの場合には数枚ないし数十枚以上の正電極と負電極を誘電体磁器層を介在して交互に重畳させた電極（内部電極）を使用するが、この場合には内部電極を磁器基質と共に1000℃以上（例1300℃）に焼成一体化する必要があるから160℃程度で蒸発する銀は使用できず、白金、パラジウム、パラジウム-銀合金、パラジウム-金合金、パラジウム-白金-銀合金、パラジウム-金-銀合金等の耐熱性

金属を使用する必要がある。従つて、積層チップコンデンサーの両端面に露出される正負内部電極を外部の回路に接続する外部電極としては電気接続性を考慮して上記金属と親和性の高い金属例えば上記金属と同一または類似の金属で先ず下地を形成する必要がある。例えばパラジウムまたはパラジウム-銀合金、銀等が使用される。

ところが、先きに述べた銀電極及び前段に述べたパラジウム等の電極は、前記特許公報の方法によつてニッケルを付着しても半田付温度に対して必要な耐熱強度は得られず、ほほ270℃、10秒間（電極融み～20μとして）が限界であつた。勿論電極の融みを増大させれば半田耐熱強度は大きくなるが、これは直接コストアップの要因となる。このように、いずれの場合にも半田耐熱性が弱いという事が共通の欠点であつた。

最近とくに各種電子機器のプリント回路基板の半田付状況として半田槽に1回のみではなくて2回通す方式が多くなりつつあり、この様な状況ではコンデンサーの電極の耐熱性向上が必然的に要望

されて來た。

本発明者はこれについて種々研究した結果、磁器基質に設けたパラジウムその他の金属下地にニッケルを直接電着する代りに、先ず銅を電着し、次にニッケルを電着し、さらに銅または銀合金を電着することによりすぐれた接着力及び耐熱強度を有する磁器コンデンサーを提供し得た。銅は下地用の金属と電着金属のイオン化傾向に対して丁度よいイオン化傾向を有するため接着強度を向上させる。これは機で実施例に示す通りである。またニッケルに絶して銅を電着すると半田付着性の向上が著しい。若しニッケル層のみを用いると、空気により容易に酸化され強酸性フラックスの使用が必要となり、ひいてコンデンサーの特性を低下させるのみならず、それを取付けるプリント基板の耐化粧性を低下させる。なお磁器コンデンサーは一例であつて下地金属として上記した耐熱性合金または金属を使用する磁器素子例えば薄膜抵抗体を付着した磁器基板の電極において本発明を具体化することもできる。

さらに本発明は上記した電着方法の改良法をも提供するもので、磁器基質の下地金属への電着能率を改善するために電解メスキバレル内に多數の金属小球またはガラス球に金属被覆を施した小球を収容して助材として使用する。さらに、不活性ガス気泡を電解メスキバレル内に吹込むことにより作業能率を上げる改良方法を提供することも本発明の目的の1つである。

以下本発明を図面に関連して説明する。

第1図は本発明に従つて製造される積層チップコンデンサーを拡大し且つ誇張して示した断面図であり、チタン酸バリウム等の誘電体ないし磁器1と両端面の外部電極で接続されている正負の内部電極2（数枚ないし百数十枚）及びこれら内部電極の各組に接続されている外部電極7より成る。各電極7は内部から順に下地金属層3、銀層4、ニッケル層5及び銅または銀合金層6より構成される。下地用金属層3は上記した諸金属のいずれでもよいが、特にパラジウム及びその合金が好適である。下地金属は在来法に従つてプリント混入

ベーストとして第1回の多層チップコンデンサー両端面に印刷並布される。

銅層4、ニッケル層5及び錫または錫合金層6は前記特許公報の方法に従つて、または本発明の改良方法に従つて順次下地金属の上に電着される。

今、典型的な電極の1例を示すと、下地金属層3の厚みは約1.5~4.0μ、電解めつき金属のうち銅層4は4~6μ、ニッケル層5は1~4μ及び錫または錫合金層6は4~6μである。

第2回は上記の電着層4、5、6を形成するために使用される回転パレル形電解めつき槽である。ただし見易くするため箱ケース及び電解液は除いて示した。実際には第3回のように電解槽22、電極23等の必要な手段を有するものとする。回転パレル14は電解液の流通がよいよう穴17によりかど形になつてある。回転パレル14の軸方向からリング状電極15、16が突出し、さらに回転パレルの周囲には回転力を与えるためのギヤー18及びシャフト19を形成し、さらにブッシュ20により電源に接続される。この回転パレル

中に挿入した磁器コンデンサー素体21は、電解液中で駆動ギヤー25により回転することにより下地金属層3の上に電着され、或いは先行する異種電着層に電着される。

第2回には、さらに金属小球または金属被覆を例えれば無電解めつきで施したガラス球27を装入した例が示されている。このような小球は本発明の所定の電極の形成には必須ではないが電流路の数を大幅に増やすことにより電着効率を大きく向上させるので本発明の方法を構成する。

第3回にはさらに不活性ガスの気泡を送入する手段を付加した電解めつき槽が示されている。同回の例では窒素等の不活性ガス供給タンク51からポンプによりパイプ28を経て穴29から不活性ガスを電解槽22内へ放出することにより、気泡50をパレル14の穴17からパレル内へ吹き上げる。これによりコンデンサー素体21はパレルの壁から引離されて流動化し、電極7同様の新たな接触を次々に作り出して行くから、電着効率が上がる。また電解液も流動化してさらに電着効率

が上がる。空気の吹込みとはちがつて電極7の裏面は酸化されるおそれがなく、順々に異種電着層を形成していく場合（各段の電着操作は同様の、しかし別の槽で実施される）に良好な電着が達成できる。

第3回の場合に、第2回と同様を導電性小球を使用するとさらに効率が上がる。

次に本発明に従つて下地金属の上に順次銅、ニッケル及び錫または錫合金を形成して成る電極の例を挙げ、その耐熱強度及び引張り強度を示す。

表

下地金属	ガラス (クリット)	電解メツキ	耐熱強度	引張り強度
1 Pd 100%	5	Cu+Ni+Sn	350°C 10sec	1.2~2.6
2 " "	5	Cu+Ni+Sn	"	2.5~4.0
3 " "	7	Cu+Ni+Sn	"	2.5~4.0
4 " "	7	Ni+Sn	"	0.5~2.4
5 " "	7	Cu+Ni+SnZn	"	2.0~4.0
6 " "	10	Cu+Ni+Sn	"	3.4~5.1
7 Ag 100%	7	Cu+Ni+Sn	"	2.6~3.9
8 Ag:Pd (80:20)	7	Cu+Ni+Sn	"	2.4~4.2
9 Pd:Ag (60:40)	7	Cu+Ni+Sn	"	2.0~4.4
10 Ag:Pd:Pt (80:10:10)	7	Cu+Ni+Sn	"	2.1~4.0
11 Ag:Pd:Ag (80:10:10)	7	Cu+Ni+Sn	"	2.4~4.1

この場合に、下地金属とガラスクリットは在来法に従つてベースト状混合物とし、直径1.6mm、長さ3mm、下地金属の側面への刺り込み長さ0.3~0.9mmとして積層チップコンデンサ用磁器素体へ印刷機付けしたものを使いた。耐熱強度は仕上つた電極チップコンデンサにフラックス（ロジンJIS K 5902）を被し、次でH 65 A半田（JIS Z 3238）中に浸漬したとき、外部電極端面積の7.5%以下の融点が半田に融われた点を耐熱温度の限界点とした。さらに、引張り強度は1mmのリードを上記電極チップコンデンサの両端の電極に半田付けし、これをショットバー試験器で引張り剝離する点を引張り強度とした。

表から分ることは、必ずクリットが3%のように少ないとときは引張り強度が低いので成る程以上の割合を要することである。しかし、クリットが7%の場合でも下地金属にニッケルを直接電着すると引張り強度が弱いことが分る。さらに最外表面に錫または錫合金が存在すると半田が付き易く、半田の強度に寄与することが分つた（表には現わ

れていなかつた。さらに耐熱強度はいずれも 350 度 10 秒間以上あり満足なものであつた。

以上のように、本発明によると引張り強度及び耐熱強度のいずれもが充分に大きい複層チップコンデンサが得られることが分る。

また本発明の方法によると能率的な電極形成が達成されることが分る。

上記の電極及びその電着方法は磁器材料を基体とする抵抗器の製造においてそのまま適用できることは明らかである。第 4 図はその例を示す。第 1 図と共通な部分は同一の審査番号を用いた。2' は皮膜型抵抗体である。因から明らかのように、第 1 図に関する説明がそつくり成立つのでここでは説明を省略する。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明による複層チップコンデンサの図式的な断面図、第 2 図は本発明の方法の実施装置の一部破断面図、第 3 図は他の実施装置の一部破断面図、及び第 4 図は本発明の抵抗器の図式

特開昭54-157296(4)

的な断面図である。

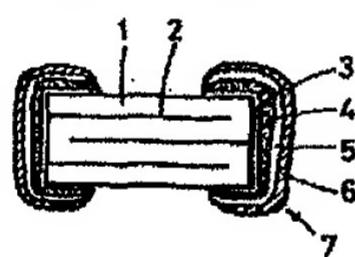
図中主要な部材は次の通りである。

1：誘電体または磁器、2：内部電極、3：下地金属層、4：銅層、5：ニッケル層、6：銅または銅合金層、8：電極、14：回転バーレル、15：16：リング状電極、17：穴、18：ギヤー、19：シャフト、20：ブッシュ、21：磁器コンデンサ本体、22：電解槽、23：電極、28：パイプ、29：穴、30：気泡。

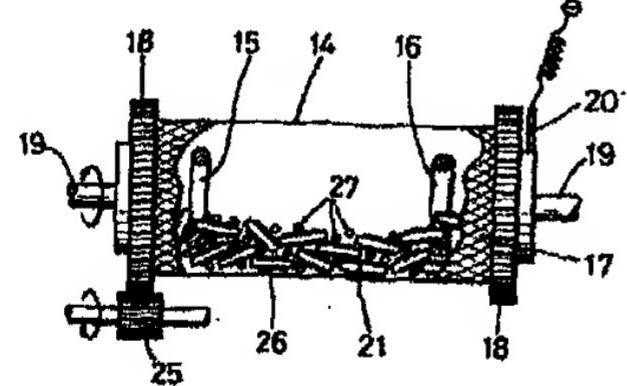
代理人の氏名 倉内基弘

同 倉 内 基 弘

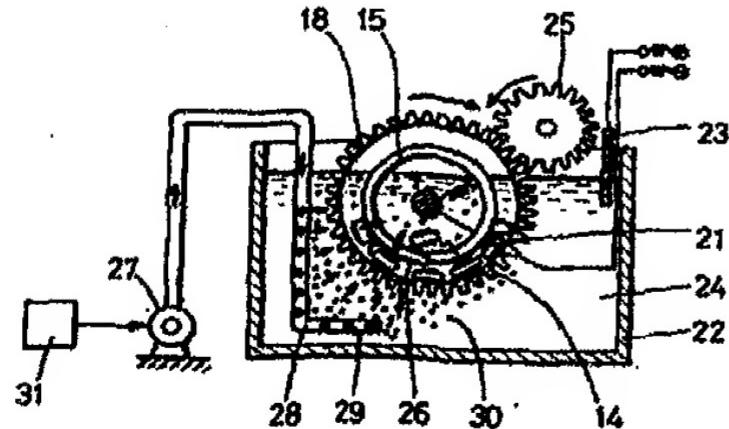
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

